

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-015740

(43)Date of publication of application : 18.01.2002

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 10/40

---

(21)Application number : 2001-127304

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 25.04.2001

(72)Inventor : NISHIMURA TETSUHIKO  
NARUTO TOSHIYA  
KOBAYASHI MITSU HARU

---

(30)Priority

Priority number : 2000125542    Priority date : 26.04.2000    Priority country : JP

---

---

### (54) LITHIUM SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary cell which has a high maintenance factor of high temperature capacity.

SOLUTION: In a lithium secondary cell having a positive electrode which takes a lithium-cobalt compound oxide as an active material, and a negative electrode which takes carbon material having a coating formed by an additive action as an active material, the lithium cobalt compound oxide including 100 to 1,500 ppm of alkali metal and/or alkali earth metal component, and 150 to 10,000 ppm of sulfate ion component to a lithium cobalt compound oxide, is used.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15740

(P2002-15740A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-127304(P2001-127304)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成13年4月25日 (2001.4.25)	(72) 発明者	西村 哲彦 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-125542(P2000-125542)	(72) 発明者	鳴戸 俊也 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32) 優先日	平成12年4月26日 (2000.4.26)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高温容量維持率の高いリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムコバルト複合酸化物を活物質とした正極と、添加剤の作用によって形成された被膜を有する炭素材料を活物質とする負極とを有するリチウム二次電池において、前記リチウムコバルト複合酸化物として、リチウムコバルト複合酸化物に対して100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分と150～10000ppmの硫酸イオン成分とを含有するものを使用することを特徴とするリチウム二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム遷移金属複合酸化物を活性物質とした正極と、添加剤の作用によって形成された被膜を有する炭素材料を活性物質とした負極とを有するリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分（但しリチウムを除く）を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分が正極に含有されてなる請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 リチウム遷移金属複合酸化物を活性物質とした正極と、添加剤の作用によって形成された被膜を有する炭素材料を活性物質とした負極とを有するリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して150～10000ppmの硫酸イオン成分を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】 硫酸イオン成分が正極に含有されてなる請求項3に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 リチウム遷移金属複合酸化物を活性物質とした正極と、添加剤の作用によって形成された被膜を有する炭素材料を活性物質とした負極とを有するリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分（但しリチウムを除く）と150～10000ppmの硫酸イオン成分とを含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分と硫酸イオン成分とが、正極に含有されてなる請求項5に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 リチウム遷移金属複合酸化物を活性物質とした正極と、炭素材料を活性物質とした負極とを有する電池要素を、形状可変性を有するケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分（但しリチウムを除く）を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項8】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分が正極に含有されてなる請求項7に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 リチウム遷移金属複合酸化物を活性物質とした正極と、炭素材料を活性物質とした負極とを有する電池要素を、形状可変性を有するケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して150～10000ppmの硫酸イオン成分を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項10】 硫酸イオン成分が正極に含有されてなる請求項9に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 リチウム遷移金属複合酸化物が、リチウムコバルト複合酸化物を含有する請求項1乃至10の

いずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 リチウムコバルト複合酸化物を活性物質とした正極と、添加剤の作用によって形成された被膜を有する炭素材料を活性物質とした負極とを有するリチウム二次電池において、前記リチウムコバルト複合酸化物として、リチウムコバルト複合酸化物に対して100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分と硫酸イオン成分（但しリチウムを除く）を含有するものを使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項13】 リチウムコバルト複合酸化物を活性物質とした正極と、添加剤の作用によって形成された被膜を有する炭素材料を活性物質とした負極とを有するリチウム二次電池において、前記リチウムコバルト複合酸化物として、リチウムコバルト複合酸化物に対して150～10000ppmの硫酸イオン成分を含有するものを使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項14】 リチウムコバルト複合酸化物を活性物質とした正極と、添加剤の作用によって形成された被膜を有する炭素材料を活性物質とした負極とを有するリチウム二次電池において、前記リチウムコバルト複合酸化物として、リチウムコバルト複合酸化物に対して100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分（但しリチウムを除く）と150～10000ppmの硫酸イオン成分とを含有するものを使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項15】 リチウム遷移金属複合酸化物を活性物質とした正極と、炭素材料を活性物質とした負極と、添加剤を含有する電解質とを有するリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分（但しリチウムを除く）を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項16】 リチウム遷移金属複合酸化物を活性物質とした正極と、炭素材料を活性物質とした負極と、添加剤を含有する電解質とを有するリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して150～10000ppmの硫酸イオン成分を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項17】 リチウムコバルト複合酸化物を活性物質とした正極と、炭素材料を活性物質とした負極とを有する電池要素を、形状可変性を有するケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記リチウムコバルト複合酸化物として、リチウムコバルト複合酸化物に対して100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分（但しリチウムを除く）を含有するものを使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項18】 リチウムコバルト複合酸化物を活性物質とした正極と、炭素材料を活性物質とした負極とを有する電池要素を、形状可変性を有するケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記リチウムコバルト複合

酸化物として、リチウムコバルト複合酸化物に対して150～10000ppmの硫酸イオン成分を含有するものを使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項19】 リチウムコバルト複合酸化物を活物質とした正極と、炭素材料を活物質とした負極とを有する電池要素を、形状可変性を有するケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記リチウムコバルト複合酸化物として、リチウムコバルト複合酸化物に対して、100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分（但しリチウムを除く）と、150～10000ppmの硫酸イオン成分とを含有するものを使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項20】 4.2Vよりも大きな上限電圧で充電を行う請求項1乃至19のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池、特に正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物と使用し負極活物質として炭素材料を使用したリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物を使用し、負極活物質として炭素材料を使用したリチウム二次電池は公知である。このようなリチウム二次電池においては、通常、正極と負極との間に設けられる電解質層として、リチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる電解液や、これらを非流動化してなるゲル状電解質が用いられる（以下、これら電解質層に使用される材料を単に「電解質」ということがある）。

【0003】近年、電解質中に少量の添加剤を含有させ、電池の初期の充電時に添加剤が関与した被膜を炭素材料に形成させることが行われる。形成された被膜（SEI被膜）は、電極と電解質の間で起こる副反応の進行を抑制する作用を有し、それによって、充電、放電特性やそれらのサイクル特性等の電池特性が向上する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のようなリチウム二次電池においては、高温に曝された後の電池容量がその前の容量に比べて特に悪化しやすいという問題があった。このような高温容量維持率の低下の原因の1つには、高温に曝されることによって、形成されたSEI被膜の一部が破壊や腐食あるいは溶解し、その機能を十分に発揮しにくくなることが考えられる。

【0005】また、上記添加剤を使用しない場合でも、上記高温容量維持率の問題は、電池要素を収納するケースとして形状可変性を有する外装材を用いた場合にも生じる。形状可変性を有するケースを使用した場合は、従来最も一般的に使用されてきた金属缶をケースとして使

用した場合に比べて、電池要素を圧迫する力が弱く、高温下で電池が膨れやすいため高温容量維持率が低下する傾向にあるからである。

【0006】一方、リチウム二次電池においては、益々の高容量化が求められており、その対応として、より高電圧域まで充電を行うことが考えられる。例えば、コバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ 等）の場合、通常は上限電圧を4.1Vとして充電を行うが、これを4.2Vにすることによって、この分だけ容量を向上させることができる。しかしながら、一方で、高電圧まで充電すれば、その分負荷は大きくなるため、サイクル特性等に悪影響を与えるという問題点もあった。特に、高レートでは、この傾向は顕著であり、いっそう問題となる。本発明者らの検討によれば、この現象は、電解質として流動性を有する従来の電解液を用いた場合に比べ、電解液をポリマーによってゲル化してなるゲル状電解質のような非流動性電解質を用いた場合に顕著であり、特に問題となる。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、その第1の目的は、高温容量維持率の高いリチウム二次電池を提供することにある。また、本発明の他の目的は、高電圧充電を行なった場合でもサイクル特性等に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】本発明者は、上記目的は、電池中にアルカリ金属成分やアルカリ土類金属成分や硫酸イオン成分を存在させることによって達成できることを見出し本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は、リチウム遷移金属複合酸化物を活物質とした正極と、添加剤の作用によって形成された被膜を有する炭素材料を活物質とする負極とを有するリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分を含有することを特徴とするリチウム二次電池に存する。

【0009】また、本発明の他の要旨は、リチウム遷移金属複合酸化物を活物質とした正極と、添加剤の作用によって形成された被膜を有する炭素材料を活物質とする負極とを有するリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して150～10000ppmの硫酸イオン成分を含有することを特徴とするリチウム二次電池に存する。また、本発明のさらに他の要旨は、リチウム遷移金属複合酸化物を活物質とした正極と、炭素材料を活物質とした負極とを有する電池要素を、形状可変性を有するケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して100～1500ppmのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分（但しリチウムを除く）を含有することを特徴とするリチウム二次電池、に存する。また、本発明のさらに他の要旨は、リチウム遷移金属複合

酸化物を活物質とした正極と、炭素材料を活物質とした負極とを有する電池要素を、形状可変性を有するケースに収納してなるリチウム二次電池において、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して150～10000ppmの硫酸イオン成分を含有することを特徴とするリチウム二次電池、に存する。

#### 【0010】

【発明の実施の態様】本発明のリチウム二次電池は、アルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分及び／又は硫酸イオン成分を有する。これらは、遊離したイオンの形態であってもよく、また、対となるイオンと共に塩を形成していてもよい。本発明の第1の態様においては、リチウム二次電池はアルカリ金属成分及び／又はアルカリ土類金属成分を、正極に用いるリチウム遷移金属複合酸化物に対して合計100～1500ppm含有する。含有量が少なすぎると効果が不十分となる傾向にあるので、通常は200ppm以上、好ましくは250ppm以上である。また、含有量が範囲外で多すぎると放電容量が低下する傾向があるので、通常1400ppm以下、好ましくは1200ppm以下である。この中でも、好ましくは900ppm以下、さらに好ましくは650ppm以下、最も好ましくは550ppm以下である。アルカリ金属成分やアルカリ土類金属成分としては、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。好ましくは、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム及びバリウムであり、特に好ましくはカルシウム、マグネシウム最も好ましくはカルシウムである。これらの元素は無論複数種を併用することができる。

【0011】一方、本発明の第2の態様においては、リチウム二次電池は硫酸イオン成分を、正極に用いるリチウム遷移金属複合酸化物に対して150～10000ppm含有する。含有量が少なすぎると効果が不十分となる傾向にあるので、通常は200ppm以上、好ましくは400ppm以上である。この中でも、好ましくは1200ppm以上、さらに好ましくは2000ppm以上、最も好ましくは2500ppm以上である。また、含有量が多すぎると放電容量が低下する傾向なので、通常7500ppm以下、好ましくは6000ppm以下、さらに好ましくは4000ppm以下である。

【0012】上記第1及び第2の態様において、アルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分や硫酸イオン成分は、正極、負極及び電解質等のどこに存在していてもよいが、正極に含有させるのが製造プロセス上容易であり好ましい。本発明の好ましい態様においては、電池は、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属成分と硫酸イオン成分とをそれぞれ上記の程度に含有しており、さらに好ましい態様においては、両者は共に正極に含有される。

【0013】アルカリ金属成分やアルカリ土類金属成分、硫酸イオン成分を含有させるには、これらの化合物を電池の製造段階で適宜所定箇所に添加すればよい。例えば、リチウム遷移金属複合酸化物として $\text{LiCoO}_2$ を使用した場合、この化合物の出発原料である $\text{Co}_3\text{O}_4$ や $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}_2$ 等の酸化コバルトや水酸化コバルト等のコバルト化合物と、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ や $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 等のリチウム化合物とを混合する際に、上記成分を添加することができる。リチウム遷移金属複合酸化物として $\text{LiCoO}_2$ を使用する場合のアルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分、硫酸イオン成分を含有させる具体的な方法としては、(1)原料となるコバルト化合物として酸化コバルト及び／又は水酸化コバルトを使用し、これらの調製段階において上記成分を存在させる方法、(2)コバルト化合物とリチウム化合物とを混合する際に上記成分を添加する方法、(3) $\text{LiCoO}_2$ の製造後上記成分を添加する方法、を挙げることができる。なお、リチウム遷移金属複合酸化物の製造段階において上記成分を添加する場合、これらが結晶格子中のリチウムサイトや遷移金属サイトを置換すると、電池容量が低下する傾向にある。また、正極活物質に使用するリチウム遷移金属複合酸化物は様々な不純物を含有することがあるので、上記所定範囲量となるようなアルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分や硫酸イオン成分を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を選択し使用することによって、これらの成分を含有させることもできる。

【0014】アルカリ金属やアルカリ土類金属成分の検出についてはICP分析法、硫酸イオン成分の検出については、クロマト分析法によって行うことができる。本発明の二次電池に使用される正極は、リチウムの吸蔵・放出に関与する正極活物質を含有する。本発明のリチウム二次電池に使用できる正極活物質は、リチウムと遷移金属とを含む複合酸化物である。この場合の遷移金属としては、例えば、Fe、Co、Ni、Mn等を挙げることができる。実用上得やすく、また容量等の電池性能に優れるので、上記の遷移金属の中でも、コバルト、ニッケル及びマンガンが好ましく、さらにはコバルト及びニッケルがさらに好ましく、さらにはコバルトが最も好ましい。無論複数の遷移金属を同時に有するリチウム遷移金属複合酸化物を使用してもよい。具体的なリチウム複合酸化物としては、 $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウムコバルト複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ 等のリチウムニッケル複合酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウムマンガン複合酸化物を挙げることができる。これらの遷移金属サイトの一部を他の元素で一部置換してもよい。

【0015】なお、正極中には、上記以外の他の活物質を含有していてもよい。この場合の他の活物質としては、 $\text{MnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の遷移金属酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、FeSなどの遷移金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等の有機化合物を挙げること

もできる。活物質が粒状の場合の粒径は、レート特性、サイクル特性等の電池特性が優れる点で通常 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度である。

【0016】本発明のリチウム二次電池に使用する負極活物質は、コークス、アセチレンブラック、メソフェーズマイクロピーズ、グラファイト等の炭素材料である。無論これらの炭素材料を複数種用いることもできる。また、上記炭素材料以外に、リチウム金属やリチウム合金等の他の負極活物質を併用することもできる。負極活物質の粒径は、初期効率、レート特性、サイクル特性等の電池特性が優れる点で、通常 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 30\mu\text{m}$ 程度である。

【0017】正極及び負極は、それぞれ、通常活物質とバインダーとを有する。正極及び負極に使用できるバインダーとしては、耐候性、耐薬品性、耐熱性、難燃性等の観点から各種の材料が使用される。具体的には、シリケート、ガラスのような無機化合物や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリー１、１－ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの不飽和系ポリマー；ポリステレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ－N－ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー；ポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが使用できる。また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の重量平均分子量は、通常 $10000\sim 300000$ 、好ましくは $10000\sim 100000$ 程度である。低すぎると電極の強度が低下する傾向にある。一方高すぎると粘度が高くなり電極の形成が困難になることがある。好ましいバインダー樹脂は、フッ素系樹脂、CN基含有ポリマーである。

【0018】活物質100重量部に対するバインダーの使用量は通常0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上であり、また通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。バインダーの量が少なすぎると電極の強度が低下する傾向にあり、バインダーの量が多すぎるとイオン伝導度が低下する傾向にある。電極中には、電極の導電性や機械的強度を向上させるため、導電性材料、補強材など各種の機能を発現する、粉体、充填材などを含有させても良い。導電性材料としては、上記活

質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属のファイバー、箔などが挙げられる。炭素粉末導電性材料のDBP吸油量は $120\text{cc}/100\text{g}$ 以上が好ましく、特に $150\text{cc}/100\text{g}$ 以上が電解液を保持するという理由から好ましい。補強材としては各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーなどが使用できる。

【0019】正極及び／又は負極には、上記の構成成分の外に電解質を含有させるのが、イオン伝導性を高める上で好ましい。この場合に使用する電解質としては、電解質層に使用する電解質と同様の非流動性電解質や電解液を使用することができる。電極は、活物質やバインダー等の構成成分と溶剤とを含む塗料を塗布・乾燥することによって形成することができる。

【0020】電極の厚さ（集電体を除く）は、通常 $10\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $40\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上であり、また通常 $250\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下である。薄すぎると塗布が困難になり均一性が確保しにくくなるだけでなく、電池の容量が小さくなりすぎることがある。一方、あまりに厚すぎるとレート特性が低下しすぎることがある。

【0021】一般に、電池の大きさを一定とすれば、電極の厚さが厚いほど活物質の割合が増大するので、電池容量を上げることができる。しかしながら、一方で、電極が厚いほど、電極内でリチウムイオンが移動しにくい。ため過電圧がたちやすく、その結果、充放電に伴って電池が劣化しやすい傾向にある。リチウム遷移金属複合酸化物にアルカリ金属成分、アルカリ土類金属成分、硫酸イオン成分を含有させることによって、このような電池劣化をより有効に抑制することができる。換言すれば、本発明においては、正極が厚い場合に、サイクル特性の向上効果がより顕著であるので、例えば正極の厚さを $100\mu\text{m}$ 以上とするのが好ましい。

【0022】電極には、通常集電体が設けられる。集電体としては、各種のものを使用することができ、通常は金属や合金が用いられる。具体的には、正極の集電体としては、アルミニウムやニッケル、SUS等が挙げられ、負極の集電体としては、銅やニッケル、SUS等が挙げられる。好ましくは、正極の集電体としてアルミニウムを使用し、負極の集電体として銅を使用する。

【0023】正負極層との結着効果が向上されるため、これら集電体の表面を予め粗面化処理しておくのが好ましい。表面の粗面化方法としては、ブラスト処理や粗面ロールにより圧延する方法、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシなどで集電体表面を研磨する機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。

【0024】また、電池の重量を低減させる、すなわち

重量エネルギー密度を向上させるために、エキスパンドメタルやパンチングメタルのような穴あきタイプの集電体を使用することもできる。この場合、その開口率を変更することで重量も自在に変更可能となる。また、このような穴あきタイプの集電体の両面に活物質を存在させた場合、この穴を通しての塗膜のリベット効果により塗膜の剥離がさらに起こりにくくなる傾向にあるが、開口率があまりに高くなった場合には、塗膜と集電体との接触面積が小さくなるため、かえって接着強度は低くなることがある。

【0025】集電体の厚さは、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50$ 以下である。あまりに厚すぎると、電池全体の容量が低下しすぎることであり、逆に薄すぎると取り扱いが困難になることがある。正極と負極との間には電解質層が形成される。電解質層の電解質の材料としては、通常、流動性を有する電解液や、ゲル状電解質や完全固体型電解質等の非流動性電解質等の各種の電解質を含む。電池の特性上は電解液またはゲル状電解質が好ましく、安全上は非流動性電解質が好ましい。非流動性電解質を用いた場合は、流動性のある電解液に比べ、高温での容量維持率、レート特性、サイクル特性（特に高電圧充電時のレート特性）に劣る傾向にあるので本発明の効果が特に顕著である。

【0026】電解質層に使用される電解液は、通常リチウム塩を非水系溶媒に溶解してなる。リチウム塩としては、正極および負極に対して安定であり、かつリチウムイオンが正極活物質あるいは負極活物質と電気化学反応をするための移動をおこない得る非水物質であればいずれのものでも使用することができる。具体的には $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiHF}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 等のリチウム塩が挙げられる。これらのうちでは特に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ が好適である。

【0027】これら支持電解質を非水系溶媒に溶解した状態で用いる場合の濃度は、一般的に $0.5\sim 2.5\text{mol/L}$ である。これら支持電解質を溶解する非水系溶媒は特に限定されないが、比較的高誘電率の溶媒が好適に用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグリム類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等が挙げられる。またこれらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

【0028】これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート

類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類から選ばれた1種または2種以上の溶媒が好適である。また、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類も好適である。最も好ましくは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及び $\gamma$ -ブチロラクトンからなる群から選ばれる一種以上の溶媒である。なお、これらの分子中の水素原子の一部をハロゲンなどに置換したものも使用できる。

【0029】電解質層に使用できるゲル状電解質は、通常、上記電解液を高分子によって保持してなる。即ち、ゲル状電解質は、通常電解液が高分子のネットワーク中に保持されて全体としての流動性が著しく低下したものである。このようなゲル状電解質は、イオン伝導性などの特性は通常の電解液に近い特性を示すが、流動性、揮発性などは著しく抑制され、安全性が高められている。ゲル状電解質中の高分子の比率は好ましくは $1\sim 50$ 重量%である。低すぎると電解液を保持することができなくなり、液漏れが発生することがある。高すぎるとイオン伝導度が低下して電池特性が悪くなる傾向にある。

【0030】ゲル状電解質に使用する高分子としては、電解液と共にゲルを構成しうる高分子であれば特に制限はなく、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミドなどの重縮合によって生成されるもの、ポリウレタン、ポリウレアなどのように重付加によって生成されるもの、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル誘導体系ポリマーやポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリビニル系などの付加重合で生成されるものなどがある。好ましい高分子としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを挙げることができる。ここで、ポリフッ化ビニリデンとは、フッ化ビニリデンの単独重合体のみならず、ヘキサフルオロプロピレン等他のモノマー成分との共重合体をも包含する。また、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのアクリル誘導体系ポリマーも



好ましく用いることができる。

【0031】上記高分子の重量平均分子量は、通常10000～5000000の範囲である。分子量が低いとゲルを形成しにくくなる。分子量が高いと粘度が高くなりすぎて取り扱いが難しくなる。高分子の電解液に対する濃度は、分子量に応じて適宜選べばよいが、好ましくは0.1重量%から30重量%である。濃度が低すぎるとゲルを形成しにくくなり、電解液の保持性が低下して流動、液漏れの問題が生じることがある。濃度が高すぎると粘度が高くなりすぎて工程上困難を生じるとともに、電解液の割合が低下してイオン伝導度が低下しレート特性などの電池特性が低下することがある。

【0032】電解質層として完全固体状の電解質層を用いることもできる。このような固体電解質としては、これまで知られている種々の固体電解質を用いることができる。例えば、上述のゲル状電解質で用いられる高分子と支持電解質塩を適度な比で混合して形成することができる。この場合、伝導度を高めるため、高分子は極性が高いものを使用し、側鎖を多数有するような骨格にすることが好ましい。

【0033】電解質層として、上記電解質を多孔性膜等のスペーサに含浸したものを用いてもよい。電解質層の厚みは、通常1～200 $\mu$ m、好ましくは5～100 $\mu$ mである。スペーサとしては、具体的には厚さ通常1 $\mu$ m以上、好ましくは5 $\mu$ m以上、また通常200 $\mu$ m以下、好ましくは100 $\mu$ m以下のものが使用される。空隙率は、通常10～95%、好ましくは30～85%程度である。スペーサの材料としては、ポリオレフィンまたは水素原子の一部もしくは全部がフッ素置換されたポリオレフィンを使用することができる。具体的には、ポリオレフィン等の合成樹脂を用いて形成した微多孔性膜、不織布、織布等を用いることができる。

【0034】リチウム二次電池における負極活物質の炭素材料の表面には、添加剤の作用によってSEI被膜を形成させるのが好ましい。通常、添加剤は電解質に添加され、初期の充電時の反応によって炭素材料表面に被膜を形成する。形成されたSEI被膜は、通常添加剤そのものからなるものではなく、それらと電解液中の各成分との反応によって生成する。添加剤は、上記被膜を形成する限り、必ずしも電解質層中に添加される必要はなく、正極や負極に含有させておくこともできる。

【0035】本発明において使用される添加剤は、通常、電解質層中の電解質に対して、0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、さらに好ましくは0.07重量%以上であり、また通常10重量%以下、好ましくは8重量%以下、さらに好ましくは6重量%以下である。使用量が多すぎると、添加剤が電解質中でリチウムイオン移動の阻害因子となり、イオン伝導度が低下し、その結果、高レートでの容量の低下を招くことがある。逆に、使用量が少なすぎると、十分な効果を発現

せず、特に初期の充電時に電解質溶媒の分解によるガスが発生し、その結果、充電時の抵抗の増加と充放電容量の低下を招くことがある。

【0036】本発明において使用することができる添加剤としては、炭素材料表面にSEI被膜を形成しうる従来公知の各種のものを使用できる。例えば、ビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、カテコールカーボネート等のカーボネート類、1,6-Dioxaspiro[4.4]nonane等の環状又は鎖状エステル類、12-クラウン-4-エーテル等の環状エーテル、無水グルタル酸、無水コハク酸等の酸無水物、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン、1,3-プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン等のスルトン類やチオカーボネート類を含む含硫黄化合物、イミド類を含む含窒素化合物を挙げることができる。中でも、酸無水物やエステル類が好ましい。

【0037】これら添加剤の分子量は、通常1000以下、好ましくは500以下、さらに好ましくは300以下である。分子量が大きすぎると、充放電へ阻害要因の影響が高まり、イオン伝導を阻害し逆効果となることがある。リチウム二次電池は、通常、正極と負極とを有する電池要素を外装材からなるケースに収納してなる。電池要素を収納する外装材は、形状可変性を有するものが好ましい。その結果、種々の形状の電池を作成しやすばかりでなく、真空状態で外装材を封止した場合に、電池要素の電極間の貼り合わせを強化する機能を付与することができ、その結果、サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。また、形状可変性を有するケースは、高温容量維持率の低下が著しいので、本発明の効果が特に顕著である。

【0038】外装材は、加工が容易である点でフィルム状のものを使用するのが好ましい。外装材の厚さは、薄ければ薄いほど電池の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が大きくなるので好ましいばかりでなく、強度そのものが相対的に低いので本発明の効果が特に顕著となる。外装材の厚みは通常0.2mm以下、好ましくは0.15mm以下である。ただし、あまりに薄いのは強度不足が顕著になり、水分等も透過しやすくなるので、通常0.01mm以上、好ましくは0.02mm以上である。

【0039】外装材の材料としては、アルミニウム、ニッケルメッキした鉄、銅等の金属、合成樹脂等を用いることができる。好ましくは、ガスバリア層と樹脂層とが設けられたラミネートフィルム、特に、ガスバリア層の両面に樹脂層が設けられたラミネートフィルムである。このようなラミネートフィルムは、高いガスバリア性を有すると共に、高い形状可変性と、薄さを有する。その結果、外装材の薄膜化・軽量化が可能となり、電池全体としての容量を向上させることができる。

【0040】ラミネートフィルムに使用するガスバリア層の材料としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、チタン、モリブデン、金等の金属やステンレスや Hastelloy 等の合金、酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の金属酸化物を使用することができる。好ましくは、軽量で加工性に優れるアルミニウムである。樹脂層に使用する樹脂としては、熱可塑性プラスチック、熱可塑性エラストマー類、熱硬化性樹脂、プラスチックアロイ等各種の合成樹脂を使うことができる。これらの樹脂にはフィラー等の充填材が混合されているものも含んでいる。

【0041】具体的な好ましいラミネートフィルムの構成としては、ガスバリア層の外側面に外側保護層として機能するための合成樹脂層を設けると共に、内側面に電解質による腐蝕やガスバリア層と電池要素との接触を防止したりガスバリア層を保護するための内側保護層として機能する合成樹脂層を設けた三層構造体としたものである。

【0042】この場合、外側保護層に使用する樹脂は、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、非晶性ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等耐薬品性や機械的強度に優れた樹脂が望ましい。内側保護層としては、耐薬品性の合成樹脂が用いられ、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリオレフィン、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体等を用いることができる。

【0043】なお、ラミネートフィルムは、ガスバリア層と樹脂層との間に接着材層を設けることもできる。また、外装材同士を接着するために、ラミネートフィルムの最内面に溶着可能なポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂からなる接着層を設けることもできる。ケースの成形はフィルム状の外装材の周囲を融着して形成してもよく、フィルム上の外装材を真空成形、圧空成形、プレス成形等によって絞り成形してもよい。また、合成樹脂を射出成形することによって成形することもできる。射出成形による場合は、ガスバリア層はスパッタリング等によって形成されるのが通常である。

【0044】本発明においては、リチウム二次電池の充放電において、より高電圧まで充電することが可能である。即ち、リチウム二次電池の充放電操作において、より高電圧までの充電するのが、本発明の効果が特に大きいので好ましい。例えば、正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ 等のコバルト酸リチウムを使用した場合、満充電時の電圧(上限電圧)を、4.2Vよりも大きく、特に4.21V以上、さらには4.25V以上とするのが好ましい。ただし、この場合、あまりに上限電圧を大きくすると、サイクル特性がかえって悪化する傾向にあるので、通常は4.4V以下とする。

【0045】

【実施例】【正極の製造】 厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウ

ムからなる集電体に、表-1に記載の含有量のカルシウム及びマグネシウム成分及び硫酸イオン成分を含有するコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )90重量%とポリフッ化ビニリデン(PVdF)5重量%とアセチレンブラック5重量%とを含有する塗料を塗布・乾燥して厚さ62 $\mu\text{m}$ の正極を得た。

【負極の製造】 厚さ20 $\mu\text{m}$ の銅からなる集電体に、メソカーボン粒子(平均粒径6 $\mu\text{m}$ )88重量%とPVdF10重量%とアセチレンブラック2重量%とを含有する塗料を塗布・乾燥して厚さ56 $\mu\text{m}$ の負極を得た。

【リチウム二次電池の製造】  $\text{LiPF}_6$ を1mol/Lの割合で含有するプロピレンカーボネートをエチレンカーボネートとの混合溶媒(混合体積比1:1)からなる電解液86重量%に、添加剤として1,6-Dioxaspiro[4,4]nonane-2,7-dione 5重量%、アクリレート系のモノマー9重量%とを加え、全量で100重量%となるように調整した。これに、さらに重合開始剤を0.1重量%加えて、ゲル状電解質前駆体とした。

【0046】前記正極、前記負極、及び膜厚16 $\mu\text{m}$ 、空孔率45%、平均孔径0.05 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製2軸延伸多孔膜フィルムに、それぞれ前記ゲル状電解質前駆体を塗布・含浸させた後、これらを積層し、90°Cで5分間加熱することによってモノマーを重合させ、非流動性電解質を有する電池要素を得た。得られた電池要素を、アルミニウム層の両面を樹脂層で被覆した形状可変性を有する厚さ約100 $\mu\text{m}$ のラミネートフィルムに正極負極の端子を突設させつつ、真空封止して評価用のリチウム二次電池とした。得られた電池に4.1~2.7Vの範囲で充放電を行い、炭素材料表面にSEI被膜を形成させ、表-1に記載の放電容量のリチウム二次電池とし、得られた放電容量値を1C放電容量とした。

【電池特性評価】得られたリチウム二次電池に対して、室温にて、4.1Vまで0.5Cの電流密度で充電させた後、1Cの電流密度で放電させ、熱処理前の放電容量A1を測定した。その後、0.5Cの電流密度でさらに充電させ、その後90°Cで5時間熱処理を行った。その後、1Cの電流容量で2.7Vまで放電させ、熱処理後の放電容量Bを測定した。その後4.1Vまで同様に0.5Cで再充電した後1.0Cで放電させ、再充電後の放電容量Cを測定した。

【0047】熱処理前の放電容量A1に対する、熱処理後の放電容量Bの比、即ち、熱処理後の放電容量B/熱処理前の放電容量A1より、高温容量維持率1を求めた。また、熱処理前の放電容量A1に対する、熱処理後の再充放電時の放電容量C/熱処理前の放電容量A1から高温容量維持率2を求めた。

【0048】一方、充電時には、4.1Vまで1Cで定電流充電し続いて(1/25)Cの電流まで定電圧充電

を行い、放電時には、2.7Vまで1Cで定電流放電を行うサイクルを100回繰り返し、1回目の放電容量に対する100回目の放電容量の割合(%)としてサイクル容量維持率(X1)を求めた。以上の結果を表-1に

示す。

【0049】

【表1】

表-1

	アルカリ土類金属成分量(ppm)	硫酸イオン成分量(ppm)	放電容量 A1(mAh)	放電容量 B (mAh)	放電容量 C (mAh)	高温容量維持率1 (%)	高温容量維持率2 (%)	サイクル容量維持率(X1)
実施例1	Ca 870	2090	520	447	468	86.0	90.0	93.9
実施例2	Ca 510	2760	523	442	462	84.5	88.4	93.8
実施例3	Ca 1176	2824	524	443	465	84.5	88.7	94.1
実施例4	Mg 920	3050	521	446	467	85.4	89.6	94.0
実施例5	Mg 650	3211	523	449	467	86.8	89.3	93.8
比較例1	Ca 40	150	523	357	408	68.2	78.0	89.5
比較例2	Ca 58	142	515	351	398	68.2	77.3	89.8
比較例3	Mg 60	120	513	351	396	68.2	77.2	89.1

【0050】\*表-1において、カルシウム及びマグネシウム成分量及び硫酸イオン成分量は、カルシウム、マグネシウムについては、ICP分析法、硫酸イオンについては、クロマト分析法によって測定されたものであり、何れもLiCoO<sub>2</sub>正極材中の重量割合で示されている。尚、ここで、実施例3、比較例2については、それぞれCaSO<sub>4</sub>の形で4000ppm、200ppm、LiCoO<sub>2</sub>正極材中に加えたものである。

【0051】表-1から明らかなように、アルカリ金属やアルカリ土類金属成分、硫酸イオン成分が存在することにより、優れたサイクル特性と高温容量維持率が得られることが分かる。

実施例6～8及び比較例4～5

アルカリ金属成分又はアルカリ土類金属成分及び硫酸イオン成分の含有量が表-2に記載のコバルト酸リチウムを使用したこと、正極の厚みを60μmとし負極の厚みを49μmとしたこと、並びにメソカーボン粒子88重量%及びアセチレンブラック2重量%の代わりにメソカーボン粒子15重量%及び表面アモルファス処理された天然グラファイト75重量%を用いたこと以外、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作成した。

【0052】電池は、下記2点で評価した。

サイクル容量維持率(X2)

室温にて、4.1Vまで0.5Cの電流密度で定電流充

電させ、次いで電流値が(1/100)Cとなるまで4.1V定電圧充電を行う充電操作を行い、その後、1Cで2.7Vまで放電を行う放電操作を行なった。4.1Vまで1Cの定電流充電を行い、次いで(1/25)Cとなるまで4.1V定電圧充電を行う充電操作と、1Cで2.7Vまで放電を行う放電操作を400回行い、1回目の放電容量に対する400サイクル後の放電容量の割合としてサイクル容量維持率(X2)を求めた。1回目の放電容量(A2)とサイクル容量維持率(X2)とをまとめて結果を表-2に示す。

サイクル容量維持率(X3)

室温にて、4.2Vまで0.5Cの電流密度で定電流充電させ、次いで電流値が(1/100)Cとなるまで4.2V定電圧充電を行う充電操作を行い、その後、1Cで2.7Vまで放電を行う放電操作を行なった。4.1Vまで1Cの定電流充電を行い、次いで(1/25)Cとなるまで4.1V定電圧充電を行う充電操作と、1Cで2.7Vまで放電を行う放電操作を400回行い、1回目の放電容量に対する400サイクル後の放電容量の割合としてサイクル容量維持率(X3)を求めた。1回目の放電容量(A3)とサイクル容量維持率(X3)とをまとめて結果を表-2に示す。

【0053】

【表2】

表-2

	リチウム 成分量 (ppm)	硫酸イ 成分量 (ppm)	放電容量 A2 (mAh)	90%容量維 持率 (X2) (%)	放電容量 A3 (mAh)	90%容量維 持率 (X3) (%)
実施例6	Ca 870	2090	570	89.8	636	81.4
実施例7	Ca 610	2760	571	90.4	638	83.5
実施例8	Ca 460	3500	573	91.1	641	85.8
比較例4	Ca 40	150	571	78.3	637	70.1
比較例5	Mg 60	120	570	78.1	637	69.6

## 【0054】実施例9及び比較例6

実施例8で使用したコバルト酸リチウム（実施例9）及び比較例4で使用したコバルト酸リチウム（比較例6）を使用したこと、並びに、充電時の上限電圧を4.2V、4.3V及び4.4Vとして150回サイクル後の

サイクル容量維持率（X4～X6）を求めたこと以外、実施例6と同様にしてリチウム二次電池を製造、評価した。結果を表-3に示す。

## 【0055】

## 【表3】

表-3

	リチウム 成分量 (ppm)	硫酸イ 成分量 (ppm)	4.2V充電 放電容 量 (mAh/g)	90%容量 維持率 (X4) (%)	4.3V充電 放電容 量 (mAh/g)	90%容量 維持率 (X5) (%)	4.4V充電 放電容 量 (mAh/g)	90%容量 維持率 (X6) (%)
実施例9	Ca 460	3500	140	94.1	151.3	90.1	166.1	80.2
比較例6	Ca 40	150	140	88.1	151.3	72.6	166.1	44.3

なお、放電容量はコバルト酸リチウム重量当たりの値で示した。

## 【0056】

【発明の効果】本発明によれば、高い容量、優れたレー

ト特性の二次電池が得られ、また、生産性、安全性に優れた二次電池を得ることができる。特に、本発明によれば、サイクル特性に優れ、高温に曝されても容量低下の少ないリチウム二次電池を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 光治

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK02 AK03

AK05 AK16 AK18 AL07 AL08

AL12 AL18 AM02 AM04 AM05

AM07 AM16 EJ04 EJ12 HJ01

HJ18

5H050 AA05 AA07 AA08 AA15 BA17

BA18 CA02 CA08 CA09 CA11

CA22 CB08 CB09 CB12 DA02

DA03 EA10 EA24 HA01 HA18